

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-015025

(43)Date of publication of application : 17.01.1995

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 05-149047

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1993

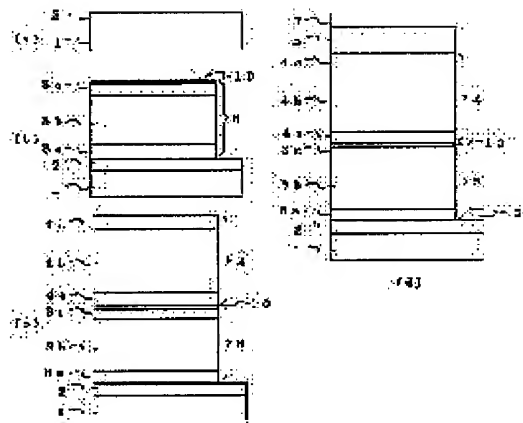
(72)Inventor : TOCHIHARA TAKUO
HASHIMOTO HARUHISA
HAKU HISAO

(54) MANUFACTURE OF PHOTOVOLTAIC DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a manufacturing method of a photovoltaic device wherein Ge and H in a-SiGe constituting an I layer of a first photovoltaic transducer can be prevented from mixing or diffusing in an N layer while a second photovoltaic transducer is formed.

CONSTITUTION: After a first NIP type photovoltaic transducer 3 is formed, a substrate is taken out from a reaction chamber, and a natural oxide film 10 is formed on a P layer 3c of the first NIP type photovoltaic transducer 3 by exposing the substrate to the air. It can be prevented by the natural oxide film 10 that Ge and B mix and diffuse in the N layer when the N layer of a second photovoltaic transducer is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.07.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-15025

(43)公開日 平成7年(1995)1月17日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

7376-4M

F I

H 0 1 L 31/ 04

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-149047

(22)出願日

平成5年(1993)6月21日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 棚原 拓夫

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 橋本 治寿

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 白玖 久雄

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

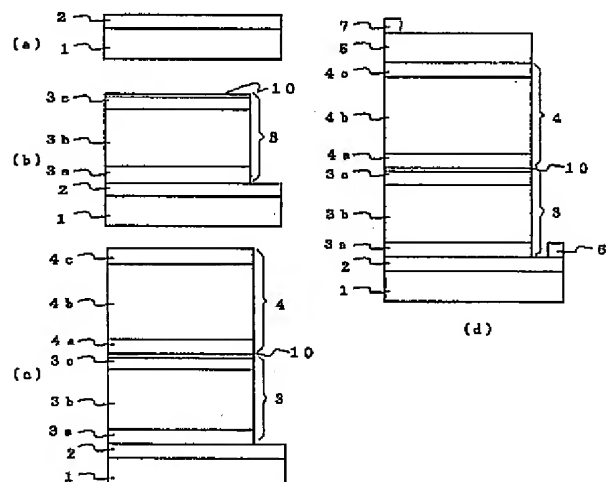
(74)代理人 弁理士 鳥居 洋

(54)【発明の名称】 光起電力装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 第1の光電変換素子のi層を構成しているa-SiGe中のGe及びHが第2の光電変換素子の形成中にn層中に混入したり拡散するのを防止することができる光起電力装置の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 第1のnip型光電変換素子3を形成した後、基板を反応室から外に出し、大気にさらすことにより上記第1のnip型光電変換素子3のp_i層3c上に自然酸化膜10を形成し、第2の光電変換素子のn層を形成する際に上記n層にGeやHが混入、拡散するのを上記自然酸化膜10によって阻止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質シリコンゲルマニウムをi層に用いた第1のn i p型光電変換素子を形成した後、この第1のn i p型光電変換素子のp層上に第2のn i p型光電変換素子を形成する工程を有する光起電力装置の製造方法において、前記第1のn i p型光電変換素子を形成した後に基板を反応室から外に出し、大気にさらすことにより上記p層上に自然酸化膜を形成する工程を含めたことを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非晶質半導体を用いた光起電力装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】クリーンなエネルギーとして、太陽光発電が注目を集めている。その中でも特に非晶質太陽電池は低コスト化に有望であることから、研究開発が積極的に進められている。

【0003】一般的な非晶質太陽電池は、p型非晶質半導体膜（以下、p層と略記する）、i型非晶質半導体膜（以下、i層と略記する）、及びn型非晶質半導体膜（以下、n層と略記する）を備える。そして、上記のi層として、非晶質シリコンゲルマニウム（以下、a-S i G eと略記する）を用いた非晶質太陽電池は、非晶質シリコン（以下、a-S iと略記する）では吸収できない長波長光に対して感度を持つことから、効率の飛躍的向上が期待されている。

【0004】その代表的な構造としては、第3回高効率太陽電池ワークショップ（1992、10、5～6 シャープ）予稿集p100に開示されているように、高反射裏面電極を有する基板の上に、太陽光のスペクトル成分のうち、長波長光成分を活用するために、a-S i G eをi層に持つn i p構造部（光電変換素子）を形成し、光入射側に主に短波長・中波長光成分の光を活用するためにa-S iやa-S i Cをi層に持つn i p構造部を積層形成したものが知られている。即ち、互いにバンドギャップが異なるa-S i C、a-S i及びa-S i G e等をi層に用いた光電変換素子を多段に設け、可能な限り太陽光の多くのスペクトル成分を活用しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記構造の非晶質太陽電池は、光電変換効率としては11%程度しか得られず、太陽光の多くのスペクトル成分を活用することにより期待される光電変換効率は得ていない。

【0006】これは、非晶質太陽電池の製造方法に原因があるものと考えられる。即ち、上記積層構造の光起電力装置を製造する場合、まず、裏面電極上にn層、i層（a-S i G e）、p層をCVD法により順次成膜して第1光電変換素子を形成し、更に同様に上記p層上にn

層、i層（a-S i又はa-S i C）、p層をCVD法により成膜して第2光電変換素子を形成するが、このときに、第1光電変換素子のi層のGeが第2光電変換素子のn層に混入する。Geが混入したn層は、n型a-S i G eとなり、このn型a-S i G eの特性は悪いために当該光起電力装置の特性が悪くなると考えられる

（IEEE PVSC Proc.（1988、9、26～30参照）。もちろん第1光電変換素子のp層へもGeが混入するがa-S i Cの場合、a-S iほど影響は受けない。

【0007】また、第1光電変換素子のi層を構成するa-S i G e中のH（水素）は、Ge-Hの結合で存在するのであるが、これはSi-Hの結合に比べて結合力が小さく、抜け出しやすいという性質がある。第1光電変換素子単体では第1光電変換素子のp層中のH量は豊富なのでa-S i G e中のHの抜け出しは防止されるが、その上に第2光電変換素子を積むことにより、第1光電変換素子のp層中のHと共に第2光電変換素子に上記a-S i G e中のHが抜け出してこれに入り込み、このことが第1光電変換素子の特性を劣化することに加えて第2光電変換素子の特性をも劣化させるためと考えられる。

【0008】本発明は、上記の事情に鑑み、第1の光電変換素子のi層を構成しているa-S i G e中のGe及びHが第2の光電変換素子の形成中にこれに混入したり拡散するのを防止することができる光起電力装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光起電力装置の製造方法は、上記の課題を解決するために、非晶質シリコンゲルマニウムをi層に用いた第1のn i p型光電変換素子を形成した後、この第1のn i p型光電変換素子のp層上に第2のn i p型光電変換素子を形成する工程を有する光起電力装置の製造方法において、前記第1のn i p型光電変換素子を形成した後に基板を反応室から外に出し、大気にさらすことにより上記p層上に自然酸化膜を形成する工程を含めたことを特徴とする。

【0010】

【作用】上記の構成によれば、第1の光電変換素子の形成後に基板を反応室外に出して大気にさらすため、第1の光電変換素子のp層上に自然酸化膜が形成される。従って、第2の光電変換素子のn層を形成する際には、上記自然酸化膜がバリアーとして機能し、上記n層へのGeやHの混入、拡散が阻止される。これにより、第2のn i p型光電変換素子の特性劣化が防止されることになり、光起電力装置の特性向上が図れる。

【0011】

【実施例】以下、本発明をその実施例を示す図に基づいて説明する。

【0012】図1は、a-S i太陽電池の製造方法を工

程順に示す断面図である。

【0013】まず、同図(a)に示すように、ガラス或いはステンレス等からなる支持基板1上に銀(Ag)等からなる高反射裏面電極2をスパッタ法により2000Åの膜厚に形成する。

【0014】次に、同図(b)に示すように、 n_1 層3a(300Å)、 i_1 層3b(3000Å)、 p_1 層3c(100Å)を順に成膜し、第1光電変換素子3を形成する。上記各層の成膜は、プラズマCVD法により行い、その成膜条件は、基板温度200℃、圧力0.1 Torr、RFパワー30Wとした。

【0015】また、 n 層3aの成膜においては、反応ガスとしてシランガス(SiH_4 :10SCCM)とホスフィン(PH_3 :1%)を用い、 i_1 層3bの成膜においてはシランガス(SiH_4 :10SCCM)とゲルマニウムガス(GeH_4 :5SCCM)を用い、 p_1 層3cの成膜においてはシランガス(SiH_4 :10SCCM)とメタンガス(CH_4 :5SCCM)とジボランガス(B_2H_6 :1%)を用いた。

【0016】そして、以上のようにして第1光電変換素子3を形成した後、反応室内の真空状態を解除し、基板を反応室の外に出して大気にさらす。

【0017】このとき、第1光電変換素子3の p_1 層3c上には、 p_1 層3cを形成しているSiと大気中の O_2 や水分が反応することにより自然酸化膜(SiO_2 膜)10が形成される。自然酸化膜10の膜厚と大気との関係については後述する。

【0018】次に上記の自然酸化膜10が形成された基板を再び反応室(新たな反応室又は元の反応室)内に戻す。

【0019】そして、同図(c)に示すように、 n_2 層

4a(100Å)、 i_2 層4b(1000Å)、 p_2 層4c(200Å)を順に成膜し、第2光電変換素子4を形成する。

【0020】上記各層の成膜は、プラズマCVD法により行い、その成膜条件は、第1光電変換素子3を形成するときの条件と同じく、基板温度200℃、圧力0.1 Torr、RFパワー30Wとした。

【0021】また、 n_2 層4aの成膜においては、シランガス(SiH_4 :10SCCM)とホスフィン(PH_3 :1%)を用い、 i_2 層4bの成膜においては、シランガス(SiH_4 :10SCCM)を用い、 p_2 層4cの成膜においては、シランガス(SiH_4 :10SCCM)とメタンガス(CH_4 :5SCCM)とジボランガス(B_2H_6 :1%)を用いた。

【0022】次に、同図(d)に示すように、透明電極(例えばITO)5をスパッタ法により1000Åの膜厚に形成し、更に取り出し電極6、7を形成する。

【0023】以上の工程により、互いにバンドギャップが異なる第1光電変換素子3と第2光電変換素子4を有する二層構造のa-Si太陽電池が得られる。

【0024】上記の製法においては、第1光電変換素子3を形成した後に一旦基板を反応室外に出し、大気にさらして p_1 層3c上に自然酸化膜10を形成するため、上記自然酸化膜10を有しない従来方法による構造のa-Si太陽電池に比べ、特性を向上させることができた。

【0025】下記の表1に両者の各種特性についての比較結果を示す。

【0026】

【表1】

	開放電圧 Voc (V)	短絡電流 Isc (mA/cm ²)	曲線因子 FF	変換効率 η (%)
p_1 層形成 後大気放置 (1分間)	1.65	9.75	0.735	11.8
従来法	1.58	9.60	0.720	10.9

(AM-1.5 100mW/cm²光、セル面積1cm²)

【0027】このように特性の向上が見られたのは、 p_1 層3c上に形成された自然酸化膜10がブロッキング膜として機能し、第2光電変換素子4の形成中にその n_2 層4aにGeやHが混入、拡散するのを防止できたためと考えられる。

【0028】ここで、上記の自然酸化膜10は、上記のブロッキング膜としての機能のみを考えるならば、その

膜厚が厚いほど良好な特性が得られると考えられる。

【0029】しかし、膜厚が厚くなれば酸化膜による絶縁性の影響が強くなり、このことがa-Si太陽電池の特性(短絡電流、曲線因子)を低下させることになる。

【0030】従って、自然酸化膜の厚みは、ブロッキング膜としての機能を発揮すると共に、光起電力装置の各種特性に悪影響を与えないような膜厚に設定される。

【0031】具体的には、上記自然酸化膜10は、数Å~20Å程度の膜厚とするのが望ましい。この範囲であ

れば、トンネル効果により必要な短絡電流が得られるからである。なお、単に従来構造のものよりも高い特性を得るのであれば、上記自然酸化膜10の膜厚は50Å程度まで許容される。

【0032】次に、大気中での放置時間をどのくらいにするか、また、この放置時間と大気の状態（気温、湿度等）との関係等について検討する。上記自然酸化膜10の膜厚は、大気放置時間や大気の状態によって影響を受けるからである。

【0033】図2は、大気中での放置時間と発電効率との関係を示すグラフである。発電効率は従来方法による構造の太陽電池を1.0として表わしている。また、図のグラフ（a）は室温20℃、湿度50%である場合を示し、グラフ（b）は室温30℃、湿度70%である場合を示している。なお、いずれも基板温度は、100℃である。

【0034】上記のグラフから分かるように、大気放置時間が約40秒～1分である場合に最も高い光電変換効率が得られ、それ以上の時間では徐々に効率は低下し、約100分以上になると、従来構造と同程度の効率になる。従って、上記条件の下では大気放置時間は長くても100分とするのが良い。

【0035】また、上記グラフでは、基板温度が100℃である場合について示したが、この基板温度が異なれば、最適な大気放置時間も異なってくる。因みに、室温20℃、湿度50%の条件下では、最適な大気放置時間は下記の表2に示す時間となる。

【0036】

【表2】

基板温度	最適時間
150℃	0.5分
100℃	1分
室温	5分

【0037】なお、本実施例では、i層を二層構造とし

たものについて説明したが、三層以上の積層構造としても同様の効果が得られるものである。

【0038】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、第1光電変換素子を形成した後に基板を一旦大気にさらし、自然酸化膜を形成するようにしたので、その後に形成される第2光電変換素子中へのGeやHの混入、拡散が抑制され、光起電力装置の特性を向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

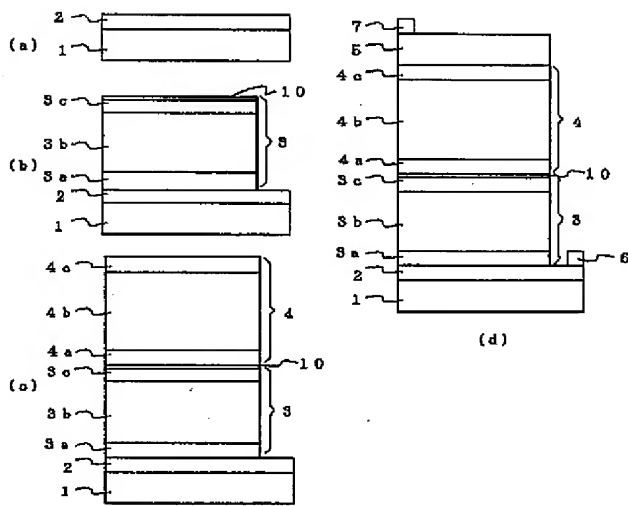
【図1】本発明の光起電力装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

【図2】本発明の大気放置時間と発電効率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 支持基板
- 2 高反射裏面電極
- 3 第1光電変換素子
- 4 第2光電変換素子
- 5 透明電極
- 10 自然酸化膜

【図1】



【図2】

